

New 5-aza-cyclopentaquinoxalinium salts and use of cyclopentaquinoxalinium salts as coloring component of oxidation hair colorant for keratin fibers, especially human hair

Patent Assignee: HENKEL KGAA

Inventors: GROSS W; HOEFFKES H; MARTIN H; MOELLER H; OBERKOBUSCH D

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 200197765	A1	20011227	WO 2001EP6691	A	20010613	200230	B
AU 200167535	A	20020102	AU 200167535	A	20010613	200230	
DE 10029441	A1	20020103	DE 1029441	A	20000621	200230	
EP 1292269	A1	20030319	EP 2001945274	A	20010613	200322	
			WO 2001EP6691	A	20010613		

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1029441 A ( 20000621)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 200197765	A1	G	34	A61K-007/13	
Designated States (National): AU JP US					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR					
AU 200167535	A			A61K-007/13	Based on patent WO 200197765
DE 10029441	A1			A61K-007/13	
EP 1292269	A1	G		A61K-007/13	Based on patent WO 200197765
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR					

#### Abstract:

WO 200197765 A1

NOVELTY 5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)quinoxalinium salts (IA) and 5-aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)quinoxalinium salts (IB) are new.

DETAILED DESCRIPTION INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) colorants for keratin fibers, especially human hair, containing compound(s) from a wider range of cyclopentaquinoxalinium derivatives (I);  
 (b) the use of (I) as coloring component in oxidation hair colorants; and  
 (c) a method of coloring keratin fibers, especially human hair, by applying a colorant containing (I), (hetero)aromatic aldehyde(s) and/or ketone(s) and usual cosmetic ingredients and leaving for some time, usually about 30 minutes, then rinsing off or washing out with shampoo.

USE (I) are used as coloring component of oxidation hair colorant for keratin fibers, especially human hair (all claimed) and also wool, skins and feathers. In principle, the colorants are also useful with other natural, modified and synthetic fibers, e.g. cotton, jute, sisal, linen, silk, regenerated cellulose, nitro-, (hydroxy)alkyl- or acetylcellulose, polyamide, polyacrylonitrile, polyurethane and polyester fibers.

ADVANTAGE Colorants containing (I) give excellent results, even in the absence of oxidant. The colors have excellent brilliance and depth of color in made shades. The colors are bright with (I) alone and fluorescent if (I) are used with suitable (hetero)aromatic aldehydes and/or ketones.

pp; 34 DwgNo 0/0

**Technology Focus:**

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Oxidant: The preferred oxidant is hydrogen peroxide.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Salts: The (IA) and (IB) salts are selected from halides, e.g. chlorides, bromides and iodides, benzenesulfonates, p-toluenesulfonates, methanesulfonates, methyl sulfates, ethyl sulfates, trifluoromethanesulfonates, perchlorates, sulfates, hydrogen sulfates, tetrafluoroborates and tetrachlorozincates.

Preferred Colorants: (claimed) The cyclopentaquinoxalinium derivatives (I) used in the colorants are of formula (I):

R1, R2, R3, R4=hydrogen (H) or 1-4 carbon (C) alkyl;

R5=1-4 C alkyl, Ar-(1-4 C)-alkyl, aryl, 2-4 C alkenyl, 1-4 C hydroxyalkyl or 1-4 C carboxyalkyl;

X=methine (CH) or nitrogen (N);

R6, R7=halogen, hydroxyl, amino, 1-4 C alkylamino, 1-4 C alkoxy, nitro, 1-4 C alkyl, H, carboxyl (-COOH) or sulfo (-SO<sub>3</sub>H); and

Y=halide, benzenesulfonate, p-toluenesulfonate, methanesulfonate, (m)ethyl sulfate, trifluoromethanesulfonate, perchlorate, (H) sulfate, tetrafluoroborate or tetrachlorozincate.

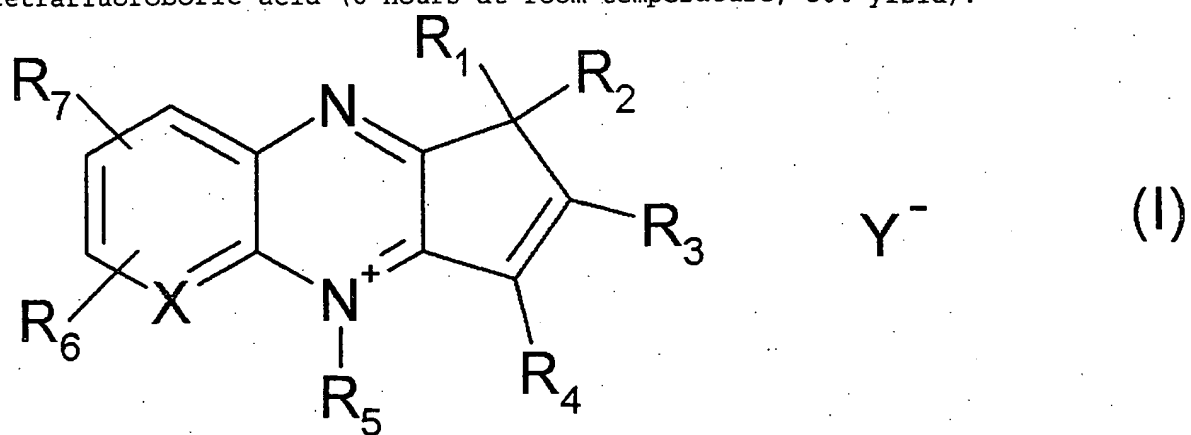
Preferred Colorants: (IA) and (IB) salts and also 1,1,2,3-tetramethyl-, 4-phenyl-1,1,2,3-tetramethyl-, 7-chloro-4-(2-propyl)-1,1,2,3-tetramethyl-, 7-chloro-4-ethyl-1,1,2,3-tetramethyl-, 1,1,2,3,4-pentamethyl- and 5-aza-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)quinoxalinium salts are preferred. These are used in amounts of 0.03-65, preferably 1-40 mmole/100 g total colorant. The colorant may also contain (hetero)aromatic aldehyde(s) or ketone(s); color enhancer; direct dye, preferably 0.01-20 wt.%; 0.01-6 wt.% oxidant; and/or anionic, zwitterionic or nonionic surfactant.

Preferred Components: 48 preferred (hetero)aromatic aldehydes and ketones are cited, including salicylaldehyde, piperonal and 2- and 4-hydroxyacetophenone. Preferred color enhancers are piperidine and its 2-, 3- and 4-carboxylic acids; pyridine; 2-, 3- and 4-hydroxypyridine; imidazole; 1-methylimidazole; histidine; pyrrolidine; proline; pyrrolidone and its 5-carboxylic acid; pyrazole; 1,2,4-triazole; and piperazidine. The direct dyes are of the nitrophenylene diamine, nitroaminophenol, anthraquinone or indophenol type.

Preparation: (disclosed) 5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)quinoxalinium tetrafluoroborate (IA-1) is prepared by (1) oxidizing 2,4,4-trimethyl-2-cyclopenten-1-one to 3,5,5-trimethylcyclopent-3-en-1,2-dione (II) with an equimolar amount of selenium dioxide in glacial acetic acid (20% yield); and (2) reacting equimolar amounts of (II) and 3-amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridine dihydrochloride in methanol in the presence of tetrafluoroboric acid at room temperature (10% yield; melting point 275degreesC). 5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)quinoxalinium tetrafluoroborate (IB-1) is prepared by:

- (1) condensing 3,3-dimethylacrylic acid and isobutanol;
- (2) cyclizing the resultant 2'-butyl 3-methyl-2-butenate to 2,3,4,4-tetramethyl-cyclopent-2-en-1-one;
- (3) conversion to the 5-acetoxy;
- (4) hydrolysis;

(5) oxidation to the 1,2-dione; and  
(6) condensing equimolar amounts of dione and 3-amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridine dihydrochloride in methanol in the presence of tetrafluoroboric acid (6 hours at room temperature; 50% yield).



Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14436347



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

21 Aktenzeichen: 100 29 441.3  
22 Anmeldetag: 21. 6. 2000  
43 Offenlegungstag: 3. 1. 2002

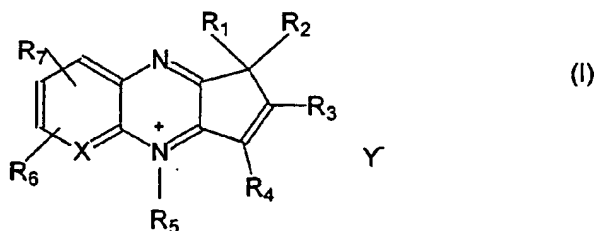
DE 100 29 441 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Groß, Wibke, Dr., 40549 Düsseldorf, DE; Höffkes,  
Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Martin,  
Hans-Dieter, Prof. Dr., 40591 Düsseldorf, DE; Möller,  
Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Oberkobusch,  
Doris, Dr., 40591 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern  
57 Es wird ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht, enthaltend mindestens ein Cyclopentachinoxaliniumderivat mit der Formel I,



in der bedeuten  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, die jeweils gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,  
R<sup>5</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, ein AR-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-, Aryl-, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylrest,  
X C oder N,  
R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>, die jeweils gleich oder verschieden sein können, Halogen-, Hydroxyl-, Amino-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, Nitro-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, Wasserstoff-, eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe,  
Y Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluorborat oder Tetrachlorzinkat.

DE 100 29 441 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das mindestens ein Cyclopentachinoxaliniumderivat enthält, die Verwendung dieser Verbindungen in Mitteln zum Färben von keratinhaltigen Fasern sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

[0002] Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

[0003] Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre, aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

[0004] Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5,4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-amino-phenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

[0005] Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcin-derivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisole (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5,2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

[0006] Bezüglich weiterer, üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York - Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, "The Science of Hair Care", Kap. 7, Seiten 248-250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264-267 (Oxidationsfarbstoffe) sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

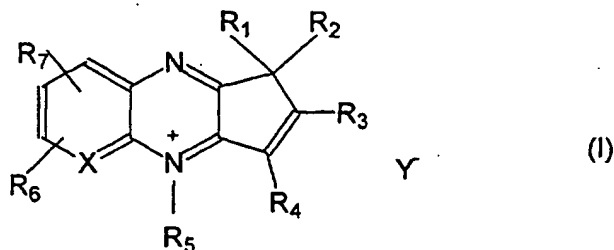
[0007] Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen; die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i. a. unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln, wie z. B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert; ihr Nachteil liegt jedoch darin, dass die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

[0008] Die Verwendung der unten näher beschriebenen Cyclopentachinoxaliniumderivate zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Graubdeckung und der Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel, wie z. B.  $H_2O_2$  angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

[0010] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die in der Formel I dargestellten Cyclopentachinoxaliniumderivate sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend mindestens ein Cyclopentachinoxaliniumderivat mit der Formel I:



in der bedeuten:

$R^1, R^2, R^3, R^4$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen,  
 $R^5$  ein  $C_1-C_4$ -Alkyl-, ein Ar- $C_1-C_4$ -alkyl-, Aryl-,  $C_2-C_4$ -Alkenyl-,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl- oder  $C_1-C_4$ -Carboxyalkylrest,  
 X C oder N,

$R^6$  und  $R^7$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Halogen-,  $C_1-C_4$ -Hydroxyl-, Amino-,  $C_1-C_4$ -Alkylamino-,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-, Nitro-,  $C_1-C_4$ -Alkyl-, Wasserstoff-, eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe,  
 Y- Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Trifluormethansulfonat,

Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluorborat, oder Tetrachlorzinkat.

[0012] Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

[0013] Die Verbindungen mit der Formel I sind zum großen Teil literaturbekannt, im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar.

[0014] Vorzugsweise sind die Verbindungen mit der Formel I ausgewählt aus 5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 5-Aza-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 4-Phenyl-1,1,2,3-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 7-Chlor-4-(2-propyl)-1,1,2,3-Tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 7-Chlor-4-ethyl-1,1,2,3-Tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 1,1,2,3,4-Pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-halogeniden, wie -chloriden, -bromiden und -iodiden, -benzolsulfonaten, p-toluolsulfonaten, -methansulfonaten, -methylsulfaten, -ethylsulfaten, -trifluormethansulfonaten, -perchloraten, -sulfaten, -hydrogensulfaten, -tetrafluorboraten, -tetrachlorzinkaten sowie deren beliebigen Gemischen.

[0015] Die voranstehend genannten Cyclopentachinoxaliniumderivate mit der Formel I werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

[0016] Färbemittel, die als färbende Komponente Cyclopentachinoxaliniumderivate allein enthalten, werden bevorzugt für hellere Färbungen eingesetzt. Färbungen mit noch erhöhter Brillanz und insbesondere Färbungen, die auf dem Haar eine Fluoreszenz zeigen, können erhalten werden, wenn die Verbindungen mit der Formel I mit geeigneten, aromatischen/heteroaromatischen Aldehyden und/oder Ketonen (Komponente B) verwendet werden.

[0017] Besonders geeignete Beispiele für aromatische/heteroaromatische Aldehyde und Ketone sind Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxyzimtaldehyd, 2,4-Dihydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxy-benzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetaldehyd, 4-Methoxycinnamylidenacetaldehyd sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

[0018] In allen Färbemitteln können auch mehrere, verschiedene Cyclopentachinoxaliniumderivate der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere, verschiedene, aromatische Aldehyde und Ketone der Komponente B gemeinsam verwendet werden.

[0019] Unter die voranstehend beschriebene Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Cyclopentachinoxaliniumderivaten der Formel I mit den genannten, aromatischen/heteroaromatischen Aldehyden und Ketonen darstellen, als direktziehende Färbemittel. Derartige Reaktionsprodukte können z. B. durch kurzes Erwärmen der beiden Komponenten in stöchiometrischen Mengen in wässrigem, neutralem bis schwach alkalischem Milieu erhalten werden, wobei sie entweder als Feststoff aus der Lösung ausfallen oder durch Eindampfen der Lösung daraus isoliert werden. Die Reaktionsprodukte können auch in Kombination mit anderen Farbstoffen oder Farbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

[0020] Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden. Weiterhin kann es erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Komponente B im molaren Mengenverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, insbesondere etwa äquimolar, einzusetzen.

[0021] Zur Erlangung weiterer und intensiverer Ausfärbungen können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich Farbverstärker enthalten. Die Farbverstärker sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren Derivaten sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

[0022] Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

[0023] Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B.  $H_2O_2$ , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende, keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungsmischung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist  $H_2O_2$ .

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche, direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yel-

low 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

[0025] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe, wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

[0026] Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen, direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färberegebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxiologischen, ausgeschlossen werden müssen.

[0027] Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen, kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete, wasserhaltige, kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

[0028] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

[0029] Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten, anionischen, oberflächenaktiven Stoffe.

[0030] Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe, wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete, anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium-sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefin-sulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

[0031] Bevorzugte, anionische Tenside sind Alkylsulfate; Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

[0032] Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^{(-)}$ - oder  $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete, zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine, wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes, zwitterionisches Tensid ist das unter der CTA-Bezeichnung Cocamidopropyl-Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

[0033] Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete, ampholytische Tenside

sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte, ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-8</sub>-Acylsarcosin.

[0034] Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12-22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8-22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

[0035] Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren, kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare, kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

[0036] Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow-Corning-929-Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-aminomodifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

[0037] Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine, wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten, konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute, biologische Abbaubarkeit aus.

[0038] Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

[0039] Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares, quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

[0040] Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen, pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

[0041] Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

[0042] Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise:

- nichtionische Polymere, wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere, wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere, wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere, wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer,
- Verdickungsmittel, wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate, wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone, wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten, wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen, wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,



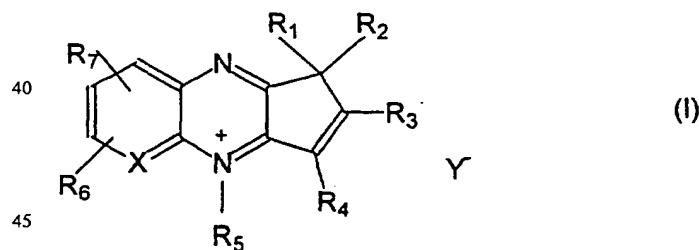
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutyl- und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe, wie Piroctone-Olamine und Zink-Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe, wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber, wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner, wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe, wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel, wie Latex,
- Perlglanzmittel, wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

[0043] Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

- [0044] Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

[0045] Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbesubstanzen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 10.

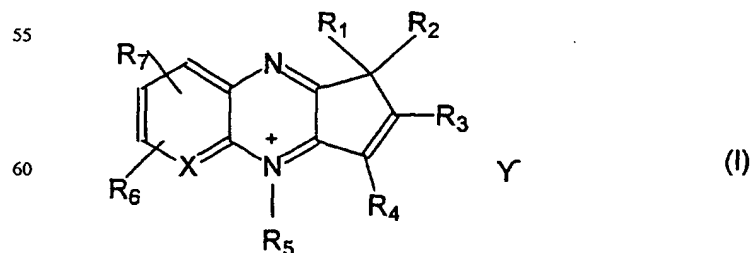
- [0046] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Cyclopentachinoxalinumderivaten mit der Formel I:



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X und Y wie oben definiert sind, als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

- [0047] Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend:

A) mindestens ein Cyclopentachinoxalinumderivat mit der Formel I,



- in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X und Y wie oben definiert sind, und

B) einen oder mehrere aromatische Aldehyde und/oder Ketone

sowie übliche, kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca.

30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

[0048] Die Cyclopentachinoxaliniumderivate der Formel I und die aromatischen/heteroaromatischen Aldehyde und/oder Ketone können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

[0049] Die Cyclopentachinoxaliniumderivate der Formel I und die aromatischen/heteroaromatischen Aldehyde und/oder Ketone können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

[0050] Einige der Verbindungen der Formel I sind neu. Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß die Salze, insbesondere die Halogenide, wie Chloride, Bromide und Iodide, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Methansulfonate, Methylsulfate, Ethylsulfate, Trifluormethansulfonate, Perchlorate, Sulfate, Hydrogensulfate, Tetrafluorborate, Tetrachlorzinkate, von:

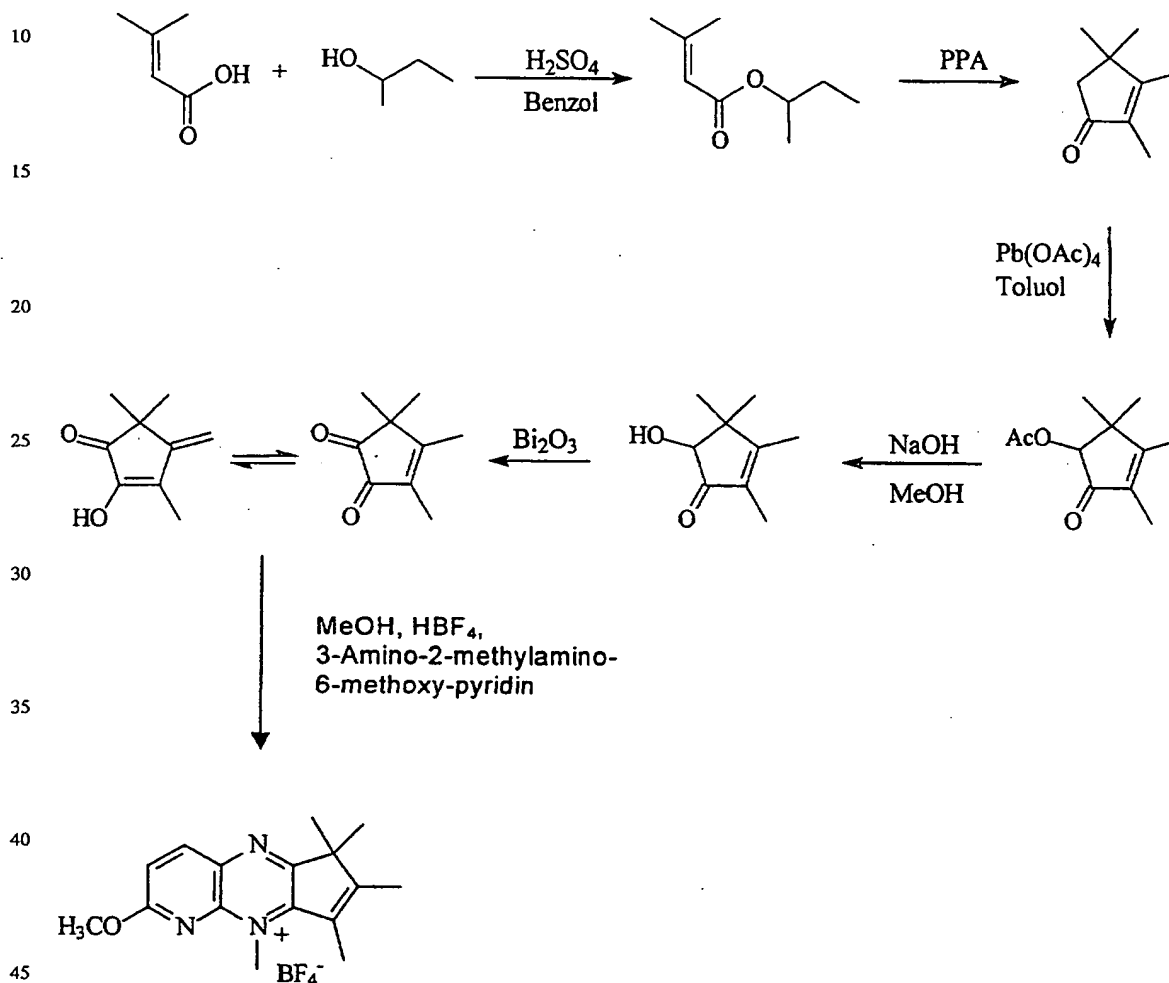
5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium und  
5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium.

## Beispiele

## Herstellung der Färbekomponenten

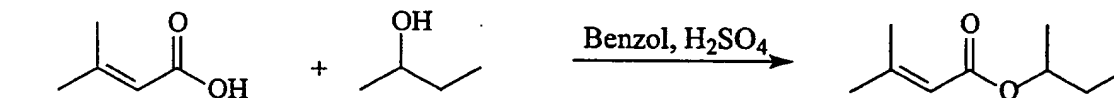
## Beispiel 1

Darstellung von 5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)-chinoxaliniumtetrafluoroborat  
(6-Methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-4a,8a-dihydro-1H-4,5,9-triaza-cyclopenta-(b)naphthalen)



## 1. Stufe

Darstellung von 3-Methyl-2-butensäure-(2'-butylester)



[0051] In einem mit Wasserabscheider versehenen 2-l-Einhalskolben wurden 200 g (2,0 mol) käufliche 3,3-Dimethylacrylsäure und 148 g (2,0 mol) Isobutanol in 540 ml Benzol gelöst, 7 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr abschied (ca. 72 Stunden). Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde zweimal mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung und einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der hellgelbe Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhielt das Produkt bei einer Übergangstemperatur von 68°C (13 Torr) als farblose Flüssigkeit.

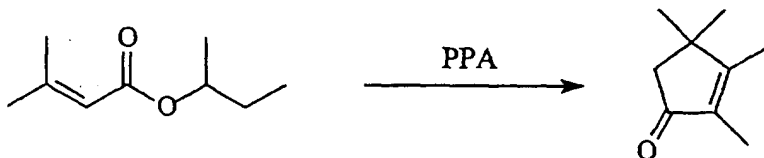
Ausbeute: 235,3 g (1,5 mol) 77% der Theorie.

Sdp. 68°C (13 Torr).

$n_D^{20}$ : 1,4383.

## 2. Stufe

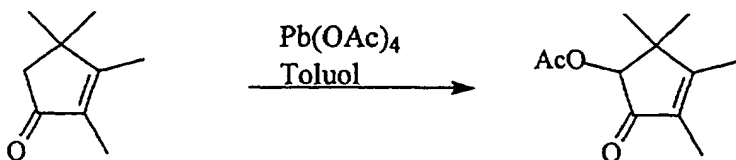
## Darstellung von 2,3,4,4-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1-on



[0052] Unter kräftigem Rühren wurden 1 kg Polyphosphorsäure (PPA) in einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer mit Stahlrührwelle und Tropftrichter bestückten 2-l-Dreihalskolben auf 120°C Ölbadtemperatur erwärmt. Innerhalb von 30 Minuten wurden 200,0 g (1,28 mol) 3-Methyl-2-butensäure-(2'-butylester) hinzugetropft und anschließend noch 1 Stunde nachgerührt. Das Heizbad wurde entfernt und der noch heiße Kolben bei abgestelltem Rührer mit gestoßenem Eis auf 2/3 seines Volumens aufgefüllt. Es wurde wieder angerührt und mit Eiswasser auf ca. 1,7 aufgefüllt. Die Lösung wurde mit festem Ammoniumchlorid gesättigt und anschließend 5mal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit je 200 ml zehnpromzentiger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der dunkelbraune Rückstand fraktioniert destilliert und das Produkt als hellgelbe Flüssigkeit bei einer Übergangstemperatur von 70°C (5 Torr) erhalten. Ausbeute: 87,4 g (0,63 mol), 49% der Theorie. Sdp.: 70°C (5 Torr).  $n_D^{20}$ : 1,4727.

## 3. Stufe

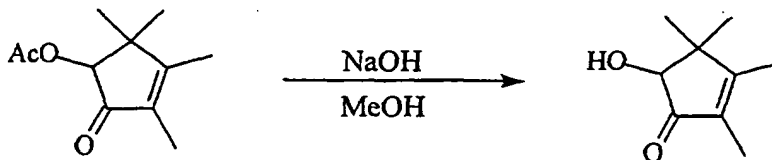
## Darstellung von 5-Acetoxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on



[0053] Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem 2-l-Dreihalskolben 385 g (0,87 mol) Blei(IV)-acetat in 1,3 l absolutem Toluol vorgelegt und unter Rühren mit einem KPG-Rührer erwärmt. Bei einer Temperatur von 80°C wurden rasch 100 g (0,73 mol) 2,3,4,4-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1-on zum Oxidationsmittel zugetropft und anschließend 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das voluminös ausfallende Blei(II)acetat wurde noch heiß über einen Büchnertrichter abfiltriert, und der Filtrerrückstand wurde bis zur Farblosigkeit mehrfach mit Diethylether ausgewaschen. Die vereinigten, organischen Filtrate wurden 2mal mit je 200 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen; die wässrige Phase wurde 2mal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 30-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Bei Übergangstemperaturen bis zu 60°C (0,8 Torr) wurde nicht umgesetztes Cyclopentenon zurückgewonnen. Man erhielt das Acyloinacetat bei einer Übergangstemperatur von 93–96°C (1 Torr). Ausbeute: 72 g, 49% der Theorie.

## 4. Stufe

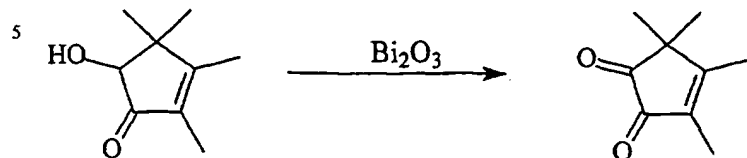
## Darstellung von 5-Hydroxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on



[0054] Eine Lösung von 60,0 g (0,30 mol) 5-Acetoxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on in 400 ml Methanol wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem 2-l-Dreihalskolben vorgelegt und mit Eis gekühlt. In der Kälte tropfte man innerhalb von 20 Minuten 300 ml 1 N Natriumhydroxidlösung zu und rührte das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 70 ml 0,5 N Schwefelsäurelösung wurde das Reaktionsgemisch auf einen pH-Wert von ca. 6 gebracht. Es wurde mit 500 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und schließlich 4mal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein braungelbes Öl, welches im Ölpumpenvakuum über eine 30-cm-Vigreuxkolonne destilliert wurde. Bei einer Übergangstemperatur von 62–64°C (0,4 Torr) erhielt man das Produkt als gelbes Öl. Ausbeute: 32 g (207 mmol), 68% der Theorie. Sdp.: 62–64°C (0,4 Torr).

## 5. Stufe

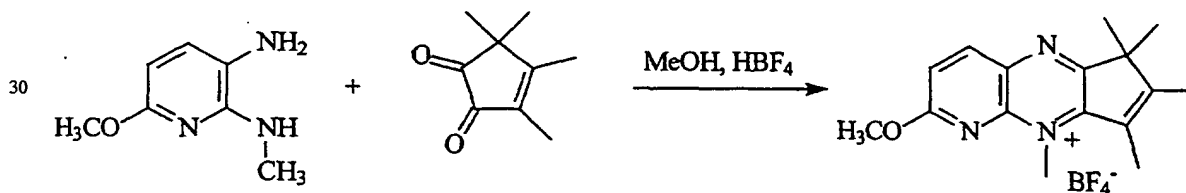
## Darstellung von 3,4,5,5-Tetramethylcyclopent-3-en-1,2-dion



- [0055] Eine Lösung von 30 g (0,20 mol) 5-Hydroxy-2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclopenten-1-on in 200 ml Eisessig wurde in einem 500-ml-Rundkolben auf 80°C erwärmt, bevor man sie unter Rühren mit 65 g (170 mmol) Wismut(III)oxid versetzte. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Reaktionsgemisch nun weitere 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die mit der Abscheidung elementaren Wismuts einhergehende Trübung des Ansatzes zeigte den Umsatz des Oxidans an. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch heiß vom ausgefallenen, grauen Niederschlag abgesaugt und der Filtrückstand mit Eisessig nachgewaschen. Die Filtrate wurden am Rotationsverdampfer scharf eingeeengt; der anfallende, ölige Rückstand wurde mit 700 ml Diethylether aufgeköcht. Nach Abnutschen vom unlöslichen Wismut(III)acetat wurde das Filtrat erneut vom Lösungsmittel befreit und im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Bei einer Übergangstemperatur von 73°C (0,6 Torr) erhielt man das Diketon als intensiv oranges Öl, welches schon am Kühlfinger in seiner farblosen Enolform auskristallisieren kann:  
Ausbeute: 25 g (164 mmol), 84% der Theorie.  
Sdp.: 73°C (0,6 Torr).

## Stufe 6

- 25 Darstellung von 5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)-chinoxaliniumtetrafluorborat (6-Methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-4a,8a-dihydro-1H-4,5,9-triaza-cyclopenta-(b)naphthalen)



- [0056] Es wurden 2,00 g (8,8 mmol) 3-Amino-2-methylamino-6-Methoxy-pyridin · 2HCl zusammen mit 1,36 g (8,8 mmol) 3,4,5,5-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1,2-dion in 50 ml Methanol und 9 ml 32%iger Tetrafluorborsäure 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene, gelbbraune Niederschlag wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Es wurde zweimal in Aceton umkristallisiert.  
Ausbeute: 1,2 g (4,43 mmol), 50% der Theorie

## Beispiel 2

## Darstellung von 5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)-chinoxaliniumtetrafluorborat

45

## 1. Stufe

## Darstellung von 3,5,5-Trimethylcyclopent-3-en-1,2-dion

- 50 [0057] In einem 1-l-Einhalskolben wurden 54,0 g (0,430 mol) 2,4,4-Trimethyl-2-cyclopenten-1-on (hergestellt gemäß H. E. Baumgarten (Hrsg.), "Org. Synth.", 5 (Coll. Vol.), 765, Wiley, New York, 1973) und 49,0 g (0,430) Selendioxid in 400 ml Eisessig für 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wurde noch heiß vom ausgefallenen, schwarzen Selen abfiltriert. Die Essigsäure wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert; es blieb eine rotbraune, teilweise fest werdende Masse zurück, die in eine Kristallisierschale gegossen und über Nacht stehen gelassen wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren in Diethylether wurde das Produkt in Form eines hellorange, kristallinen Pulvers erhalten.  
Ausbeute: 11,8 g (0,090 mmol), 20% der Theorie.  
Schmelzpunkt 81°C.

## 2. Stufe

## Darstellung von 5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)-chinoxaliniumtetrafluorborat

60

- [0058] Es wurden 1,00 g (4,4 mmol) 3-Amino-2-methylamino-6-Methoxy-pyridin · 2HCl zusammen mit 0,61 g (4,4 mmol) 3,5,5-Trimethyl-cyclopent-2-en-1,2-dion in 50 ml Methanol und 5 ml 32%iger Tetrafluorborsäure 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene, gelbbraune Niederschlag wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Es wurde 2mal in Aceton umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form eines hellgrünen, kristallinen Feststoffes an.  
Ausbeute: 150 mg (0,4 mmol), 10% der Theorie.  
Schmelzpunkt 275°C.

65

## Herstellung der Färbegle

[0059] Die angegebene Menge der Cyclopentachinoxaliniumverbindung wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit 2% Natrosol®250 HR angedickt.

Tabelle 1

## Zusammensetzung der Färbegle

Komponenten	Färbegel 1 Menge (g)	Färbegel 2 Menge (g)	Färbegel 3 Menge (g)
5-Aza-6-methoxy-1,2,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxaliniumtetrafluoroboranat	6,84	-	-
1,1,2,3,4-Pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxaliniumtetrafluoroboranat	-	6,52	-
5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-penta-methyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-tetrafluoroboranat	-	-	7,14
Natrosol® 250 HR	2,0	2,0	2,0
Wasser, dest.	ad 100		ad 100

## Herstellung der Farbcremes

[0060] Texapon®NSO, Dehyton®K, Hydrenol®D, Lorol® und Eumulgin®B2 wurden unter Zusatz von ca. 10 g Wasser bei 80°C emulgiert. Separat wurden die Aldehyde in Wasser gelöst und die Lösung mit der Emulsion vermischt.

## Legende zu den Tabellen 1 und 2

Natrosol®250 HR = Hydroxyethylcellulose

Texapon®NSO = Na-Laurylethersulfat

Dehyton®K = Cocoamidopropylbetain

Hydrenol®D = Cetearylalkohol

Lorol® = Kokosfettalkohol

Eumulgin®B2 = Cetareth-20

[0061] Die Färbegle 1 bis 3 wurden allein oder nach dem Vermischen mit einer der Farbcremes aus Tabelle 2 (im Gew.-Verhältnis 1 : 1) eingesetzt. Vor der Applikation wurde der pH-Wert mit Ammoniak auf den in Tabelle 3 angegebenen Wert eingestellt. Ausgefärbt wurde auf naturweißen Haarsträhnen der Fa. Kerling. Die Einwirkzeit betrug 30 Minuten bei 32°C.

[0062] Es wurden die in Tabelle 3 genannten Farbergebnisse gemäß Deutschem Farbatlas erhalten.

Tabelle 2

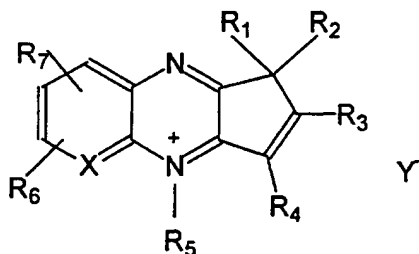
Komponenten	A	B	C	D
Texapon®NSO	20,00	20,00	20,00	20,00
Dehyton®K	12,50	12,50	12,50	12,50
Hydrenol®D	8,50	8,50	8,50	8,50
Lorol®, techn	2,00	2,00	2,00	2,00
Eumulgin® B2	0,75	0,75	0,75	0,75
Vanillin	3,04	-	-	-
4-(N,N-Dimethyl- amino)benzaldehyd	-	3,00	-	-
4-Dimethylamino- zimtaldehyd	-	-	3,50	-
4-Dimethylamino-1- naphthaldehyd	-	-	-	3,99
Ammoniak, 25%ig	4,80	5,00	5,20	5,00
Wasser, dest.	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert	9,03	9,48	9,40	9,39

Tabelle 3

Färbegel	Farbcreme	pH	Farbergebnis
1	C	6,5	maisgelb
1	-	6,4	blassgelb
1	-	9,7	pastellgelb
1	C	9,0	buttergelb
2	-	6,1	rotbraun
2	-	9,7	mahagonibraun
2	A	6,2	violettbraun
2	A	9,0	madeirabraun
2	B	5,9	eichenbraun
2	B	9,8	helltopasgelb
2	C	6,2	orange
2	C	9,5	braunorange
2	D	6,4	grauviolett
2	D	9,8	graublau
3	-	6,2	blassgelb
3	-	9,7	giftgelb
3	B	6,2	knallgelb
3	B	9,2	knallgelb
3	C	6,0	maisgelb
3	C	8,9	maisgelb
2	R	5,9	dunkelblond
2	Q	9,2	kardinalrot
2	Q	5,9	cuba
2	S	8,9	dunkelbraun
2	S	6,6	schokoladenbraun

## Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend als färbende Komponente mindestens ein Cyclopentachinoxaliniumderivat mit der Formel I:



in der bedeuten:



$R^1, R^2, R^3, R^4$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen,  $R^5$  ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, ein Ar- $C_1$ - $C_4$ -alkyl-, Aryl-,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl-,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkylrest,

X C oder N,

$R^6$  und  $R^7$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Halogen-, Hydroxyl-, Amino-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-, Nitro-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Wasserstoff-, eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe,

$Y^-$  Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluorborat, oder Tetrachlorzinkat.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit der Formel I aus 5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 5-Aza-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 4-Phenyl-1,1,2,3-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 7-Chlor-4-(2-propyl)-1,1,2,3-Tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 7-Chlor-4-ethyl-1,1,2,3-Tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-, 1,1,2,3,4-Pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-halogenide, wie -chloride, -bromide und -iodide, -benzolsulfonate, p-toluolsulfonate, -methansulfonate, -methylsulfate, -ethylsulfate, -trifluormethansulfonate, -perchlorate, -sulfate, -hydrogensulfate, -tetrafluorborate, -tetrachlorzinkate sowie deren beliebigen Gemische eingesetzt werden.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyclopentachinoxaliniumderivate der Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein aromatisches/heteroaromatisches Aldehyd oder ein aromatisches/heteroaromatisches Keton enthält.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen/heteroaromatischen Aldehyde oder Ketone ausgewählt sind aus Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxymizitaldehyd, 4-Hydroxymizitaldehyd, 2,4-Dihydroxymizitaldehyd, 4-Hydroxy-benzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxymizitaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxymizitaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetaldehyd, 4-Methoxycinnamylidenacetaldehyd sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es Farbverstärker, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.

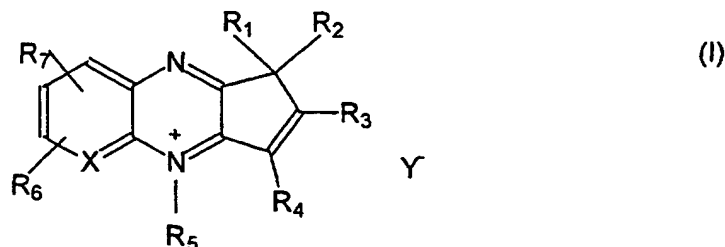
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Ammonium- oder Metallsalze, ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es Oxidationsmittel, insbesondere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.

11. Verwendung von Cyclopentachinoxaliniumderivaten mit der Formel I:



in der bedeuten:

$R^1, R^2, R^3, R^4$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen,

$R^5$  ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, ein Ar- $C_1$ - $C_4$ -alkyl-, Aryl-,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl-,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkylrest,

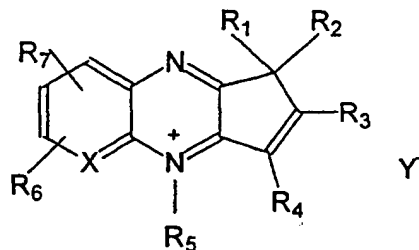
X C oder N,

$R^6$  und  $R^7$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Halogen-, Hydroxyl-, Amino-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-, Nitro-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Wasserstoff-, eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe,

$Y^-$  Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluorborat, oder Tetrachlorzinkat, als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

12. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend:

A) mindestens ein Cyclopentachinoxaliniumderivat mit der Formel I:



in der bedeuten:

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen,

$R^5$  ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, ein Ar- $C_1$ - $C_4$ -alkyl-, Aryl-,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl-,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkylrest,

X C oder N,

$R^5$  und  $R^7$ , die jeweils gleich oder verschieden sein können, Halogen-, Hydroxyl-, Amino-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-, Nitro-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Wasserstoff-, eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe,

$Y^-$  Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluorborat oder Tetrachlorzinkat und

B) einen oder mehrere aromatische/heteroaromatische Aldehyde und Ketone sowie übliche, kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

13. 5-Aza-6-methoxy-1,1,3,4-tetramethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-Salze.

14. 5-Aza-6-methoxy-1,1,2,3,4-pentamethyl-1H-cyclopenta(b)chinoxalinium-Salze.

15. Verbindung nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze ausgewählt sind aus den Halogeniden, wie Chloriden, Bromiden und Iodiden, Benzolsulfonaten, p-Toluolsulfonaten, Methansulfonaten, Methylsulfaten, Ethylsulfaten, Trifluormethansulfonaten, Perchloraten, Sulfaten, Hydrogensulfaten, Tetrafluorboraten und/oder Tetrachlorzinkaten.